

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62149116
PUBLICATION DATE : 03-07-87

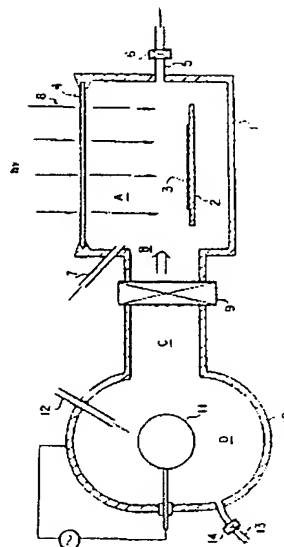
APPLICATION DATE : 24-12-85
APPLICATION NUMBER : 60289184

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : HIRAI YUTAKA;

INT.CL. : H01L 21/205 C23C 16/30 C23C 16/48
G02B 1/02 G02B 6/12 H01L 31/04 //
G03G 5/08

TITLE : MANUFACTURE OF THIN-FILM
LAYERED SUPERLATTICE
STRUCTURE



ABSTRACT : PURPOSE: To produce a thin-film superlattice structure having high performance in stable and efficient manner, by mixing and dispersing a film forming material excited by glow discharge or the like in another material activated by light, under application of light.

CONSTITUTION: After an active species producing chamber A and an exciting species production chamber D are evacuated, Si_2HD_6 and C_3H_6 are introduced into the active species producing chamber A and into the exciting species producing chamber D, respectively, through material gas supply tubes 7 and 12. Microwave discharge is caused by a discharge causing device 11 so that carbon exciting species are produced in the chamber D. High-energy light 8 is applied through a light transmitting plate 4 so that Si-H active species are produced in the chamber A. A gate valve 9 is then opened to allow the C exciting species to enter into the chamber A and to be dispersed therein. Photochemical reaction is thereby caused and an amorphous SiC:H film is deposited on a substrate 3. According to this method, since the surface of the substrate is not shocked by ions or the like during the process, uniform films without any disorder or defect on the surface can be produced stably and efficiently.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-149116

⑫ Int. Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)7月3日
H 01 L 21/205		7739-5F	
C 23 C 16/30		6554-4K	
G 02 B 16/48		6554-4K	
G 02 B 1/02		8106-2H	
H 01 L 6/12		8507-2H	
H 01 L 31/04		B-6851-5F	
G 03 G 5/08	1 0 5	7381-2H	審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 薄膜積層超格子構造物の製造方法

⑮ 特 願 昭60-289184

⑯ 出 願 昭60(1985)12月24日

発明者	津田 尚徳	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
発明者	佐野 政史	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
発明者	高須 克二	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
発明者	平井 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
出願人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
代理人	弁理士 荻上 豊規		

⑰ 特許請求の範囲(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜積層超格子構造物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一種またはそれ以上の材料を、放電生成により励起・分解して励起種化し、他の一種又はそれ以上の材料を高エネルギー光にさらして光化学反応により分解して活性種化し、該活性種中に前記励起種を混入、分散せしめ、両者を高エネルギー光にさらして光化学反応せしめて基体上に膜堆積せしめることを特徴とする薄膜積層超格子構造物の製造方法。

(2) 基体上への膜堆積操作を繰返し行うことを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の薄膜積層超格子構造物の製造方法。

(3) 励起種化用材料及び活性種化材料を適宜選択して超せることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項または(2)項記載の薄膜積層超格子構造物の製造方法。

(4) 一種またはそれ以上の材料を、放電生成に

より励起・分解して励起種化し、他の一種又はそれ以上の材料を高エネルギー光にさらして光化学反応により分解して活性種化し、該活性種中に前記励起種を混入、分散せしめ、両者を高エネルギー光にさらして光化学反応せしめて基体上に膜堆積せしめ、ついで適宜材料を選択して、高エネルギー光にさらして光化学反応により分解し、上記励起種と表面反応せしめてその上に更に膜堆積せしめ、更に適宜材料を選択して、上記の励起種と活性種とを生成して両者を光化学反応せしめる工程を実施して、更にまた膜堆積せしめることを特徴とする薄膜積層超格子構造物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は、薄膜積層構造物、特に超薄膜を積層してなる超格子構造物を製造する方法に関する。

(従来技術の説明)

超格子構造 (superlattice structure) は、他に超薄膜、規則格子構造とも呼称され、多くの規則合金、金属間化合物、金属酸化物、炭化物、窒化物、あるいは鉱物や岩石商品に見い出されているところのものであるが、この物質のしくみを利用して自然界に存在する物質を高純度化或いは単結晶化して高性能素子の開発が従来行われていた。

最近、この枠組を超えて望ましい特性の新たな物質を人工的に作り出す方向に予先が向けられ、異なる物質を規則的に積み重ねていわゆる人工結晶の設計、作成が試みられており、そうして得られる結晶即ち積層物が、高いキャリア移動度または高い発光効率を呈する等優れた物性を有することから、エレクトロニクス素子、半導体レーザーなどの光素子等としての利用が期待され、注目を集めている。

そして、前述のいわゆる人工結晶即ち積層物の作成については、異なる結晶材料を、蒸気エピタキシー (MOCVD)、気相エピタキシー (MBE)、

分子梁エピタキシー (MBE)、有機金属化学気相成長 (MOCVD) 等の技術を利用して積層する方法が報告されており、また最近では、原子層エピタキシー (ALE) 技術を利用する方法が報告されている。

ところで、アモルファス材料からの積層超格子構造物の製造については、グロー放電法、スパッタリング法等が用いられるところ、各層間の格子整合条件が緩和でき、積層設計や製造条件についてかなりの自由度があるという利点はあるものの、積層積層操作中、基板表面に堆積する物質がイオン或いはプラズマ等の高エネルギー粒子の衝突等の影響を受け易く、その場合、形成される膜表面に乱れが生じたり、積層膜内に欠陥が生じたりしてしまい、製造する積層超格子構造物について均一な電気的、光学的特性および品質の安定性の確保が難しいといった問題のあるのが事情である、こうしたことから、これらの問題を解決する手段として、光エネルギーを利用する熱蒸積法 (光 CVD) が最近普

通され、熱蒸積を低温で、しかもイオンフリーの反応で行うことができ、上述の問題が大幅に改善され得る余地があるとして注目されているところではあるが、この光 CVD 法にあつては、原料ガスを光化学反応あるいは熱反応を介して分解するため、原料ガスがその光吸収率について、使用する光の波長領域で十分大きいものでなければならぬという制約のあることその他、その光のエネルギーパワーが原料ガスを励起させる以上のものでなければならぬ等の制約条件があり、光 CVD 法の下で所望の多層積層超格子構造物を定常的に安定して製造するには未だ問題のある状況にある。

〔発明の目的〕

本発明は、上述の光 CVD 法における各種制約条件の問題を克服して、半導体デバイス、光起電力素子、画像入力ライセンサー、撮像デバイス、電子写真感光デバイス、その他各種のエレクトロニクス素子、光学素子等に使用できる均一して均質な高性能な多層積層超格子

構造物を、光 CVD 法により定常的に安定して製造することを可能ならしめたいものである。その目的は、前記の、均一にして均質な高性能多層積層超格子構造物を、光 CVD 法により低温度条件下で定常的に安定して且つ効率的に製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、二種以上の所定の材料の一種又はそれ以上をプラズマにより励起種化し、残りの材料と、イオン或いはプラズマ等の高エネルギー粒子の衝突等の生起しない条件下で光化学反応せしめて前記の均一して均質な高性能多層積層超格子構造物を、定常的に安定して且つ効率的に製造する方法を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明は、上述の目的を達成するものであつて、本発明の、半導体デバイス、光起電力素子、画像入力ライセンサー、撮像デバイス、電子写真感光デバイス、その他各種の電子デバイス、光学素子等に使用できる均一

して均質な高性能多結晶膜層超格子構造物を製造する方法は、

- (i) 一種又はそれ以上の成膜用材料をグロー放電、マイクロ波放電、電子線あるいはイオン衝撃にさらして励起種化し、
- (ii) 別の一種又はそれ以上の成膜用材料を光エネルギーにさらして活性化し、
- (iii) (i)の工程で得られた励起種を、(ii)の工程で作成した活性種中にエネルギーの照射下で混入分散せしめて、両者を反応せしめるか又は／及び基体表面上で表面反応せしめて基体上に膜堆積せしめ、更に、必要により、
- (iv) 前述と同じか又は別の成膜用材料について、(i)乃至(iii)の工程を実施して、(iii)の工程で形成された基体上の膜堆積物に所望の物質を膜堆積せしめるか、又は、
- (v) 前述と同じか又は別の成膜用材料を光エネルギーにさらして活性化し、(iii)の工程で形成された基体上の膜堆積物と光エネルギーの照射により表面反応せしめて所望の物質を

も形成せしめ、工程域(1)は、域中に原料ガスが励起種化手段を有し、原料ガス導入手段と排気手段を備えている。工程域(2)は、上部に上方から照射される高エネルギー光の導入手段を備え、域中の下部に基体設置手段を有し、そして原料ガス導入手段と排気手段を備えている。そして工程域(1)と工程域(2)は、開閉自在のバルブ手段を介して連通している。

工程域(1)中に備える原料ガスの励起種化手段は、グロー放電、マイクロ波放電、電子線照射、イオン衝撃発生等の公知の手段とすることができる。工程域(2)中に照射する高エネルギー光としては、例えば、水銀ランプ、キセノンランプ、炭酸ガスレーザー、アルゴンイオンレーザー、窒素レーザー、エキシマレーザー等を発生源として発生せしめられる高エネルギー光が使用される。

工程域(1)における原料ガスの励起種化操作は、非加熱条件下で行うのが通常であるが、加熱条件下で行うこともできる。また、工程域(2)に於

て膜堆積せしめるかし、

更にまた、必要により、

(vi) 前述と同じか又は別の成膜用材料について、

- (i)乃至(iii)の工程を実施するか、又は、(iv)の工程を実施するかして更にまた膜堆積せしめる、ことを特徴とするものである。

上記本発明の方法の内容は、下記のように模式的に説明することができる。

工程域(1)←励起種移送→工程域(2)

成膜用材料
の励起種化

(i) 成膜用材料の活性種化

(ii) 励起種と活性種との反応

(iii) 基体上への膜堆積

本発明の方法における成膜用材料は、ガス状選択されたもの（以下、これを「原料ガス」という。）が使用される。そして、これらの原料ガスは、罐々の供給源から選択して工程域(1)、(2)に導入するが、二種又はそれ以上の種類の原料ガスを使用する場合、それらは別々にあるいは予め混合して導入する。

工程域(1)及び(2)は、上部及び下部に排気口を

有し、原料ガスの活性種化、励起種と活性種との反応および基体上への膜堆積の操作も、非加熱条件下で行うのが通常であるが、加熱条件下で行うこともできる。後者の場合、その温度は積層50℃までの温度とするのが一般的である。

なお前記基体は、板状、ペレット状等任意の形状であることができ、その材質は、導電性のものであつても或いは電気絶縁性のものであつてもよい。そして、基体の温度は、成膜前に必ずしも加熱しておくことを要しないが、使用する原料ガスの種類、成膜条件等によつては加熱しておくことが必要な場合もあり、その場合基体は適宜の加熱手段により加熱されるが、一般的にはその温度範囲は、20乃至50℃である。

工程域(1)で作成された励起種の工程域(2)への導入は、工程域(1)中の活性種中に該励起種のガス圧で自然流入するように行われる。したがつて、工程域(1)は、その圧ガス圧を、原料ガスを圧入して工程域(2)の圧より常に高く保つて、該原料ガスの励起種化を行う。その場合基体の

特開昭62-149116 (4)

には、例えば工程成膜の内ガス圧を 2×10^{-3} Torrとし、工程成膜の内ガス圧を 6×10^{-3} Torrというようにする。

かくする本発明の方法により、所望の薄膜積層構造物を製造するに当つては、本発明の方法は例えば次のようにして行われる。即ち、前述のオリフィス手段を開にして、工程成膜中の残存気体（空気を含めて）を排気手段により脱気し、そこに原料ガスを導入して圧力状態におき、そうしたところで前述の励起種化手段を作動させて該原料ガスに放電等してそれを励起種化せしめ、他方、工程成膜中の残存気体（空気を含めて）を排気手段により脱気し、そこに原料ガスを導入し、それと同時に併行的にそこに高エネルギー光を照射し該原料ガスを活性種化せしめる。しかる後、前記オリフィス手段を開にして前記励起種を前記活性種中に自然流入せしめ、ついで前記オリフィスを閉にして、両者を照射補正エネルギー光により反応せしめ基体上に膜を積層せしめる。これに更に膜を積層せしめるについ

ては、他の原料ガスを上述と同様に換作処理することにより行う。

上述の内容の本発明の方法は、従来の光CVD法によつてでは製造することのできなかつた各種の薄膜積層超格子構造物の製造を可能にするものであり、本発明の方法によれば、半導体デバイス、光起電力素子、画像入力ライセンサー、撮像デバイス、電子写真感光デバイス、その他各種のエレクトロニクス素子、光学素子等に好適に使用することのできる、特に界面特性に優れ、他の物性も至適なものであり、そして優れた品質の、各種の薄膜積層超格子構造物を製造することができる。

なお、本発明の方法においては、基体を、予め調整してある光CVD膜のものにしておき、そこに、上述の励起種化操作により励起種化したドーピング材料（例えば、P、B、N、F等）を導入して半化学反応により前記光CVD膜上に膜を積層して所望の薄膜積層物を得ることも勿論可能である。

以下、本発明の方法を、図示の装置を介して実施した場合を例にとつて詳細に説明する。なお、本発明の方法は、該実施例により制限されるものではない。

第1図に図示の装置は、本発明の方法を実施するのに至適な1例の装置の断面略図である。図中、1は、原料ガスの活性種化器であり、原料ガスの活性種化室Aを有する。2は、活性種化室Aの底部に設置された基体保持ステージであり、表面に基体3が設置される。4は、活性種化器の上壁を切欠し、その切欠空間に開設され内部を密封して、その上部の高エネルギー光発生手段（図示せず）から発生される高エネルギー光8を透光して活性種化室A内に照射する透光板である。5は、バルブ手段6を備えていて、一端は活性種化室A内に開口し、他端は真空装置（図示せず）に連通する排気管である。7は、ノズルであることもできる、活性種化用原料ガス導入管であり、活性種化室A内に開口し、他端は原料ガス供給源（図示せず）に

連通している。8は、励起種化器10で生成された原料ガスの励起種の、活性種化室Aへの流入口である。9は、励起種化器10の励起種化室10の延長部であり且つ前記励起種の流路であり、ゲートバルブリを介して流入口Bに連通している。12は、励起種化用原料ガス導入管であり、励起種化室D内に開口し、他端は原料ガス供給源（図示せず）に連通している。13は、バルブ手段14を備えていて、一端は励起種化室D内に開口し、他端は排気装置（図示せず）に連通する排気管である。11は、励起種化用原料ガスを励起種化せしめる放電発生器である。

本発明の方法を実施するに当つての上記装置の操作は次のようにして行われる。即ち、ゲートバルブリ9を開にしておき、基体3を、基体保持ステージ2上に設置した後、真空装置（図示せず）を作動して排気管5を介して活性種化室A内の気体を排気し、バルブリ6を閉にする。また、排気装置（図示せず）を作動して排気管13を介して励起種化室D内の気体を排気し、パ

プラを閉にする。そうしたところで、活性化用原料ガスを、原料ガス供給管7より活性化室A内に導入する。また、励起種化用原料ガスを原料ガス供給管8より励起種化室B内に導入する。その際、励起種化室B内のガス圧を、活性化室A内のガス圧よりも高く維持する。ついで、放電発生器11を作動させて放電を生起し、励起種化室B内の原料ガスを分解して励起種化せしめる。また、活性化室Aには、高エネルギー光を透光板4を介して照射し、就中の原料ガスを充分反応せしめて活性化する。かくしたところで高エネルギー光の照射を続けながらゲートバルブリを開き励起種を活性化室A内に導入して活性種中に混入、分散せしめ、両者を高エネルギー光による気相反応およびプラは基体上での表面反応に付し、基体上に薄膜を堆積せしめる。つぎにゲートバルブリを閉鎖し、活性化室Aにのみ活性化用原料ガスを導入し、高エネルギー光を照射して基体上の堆積膜表面で高エネルギー光による表面反応をもたらし

膜より成る膜を操作して、それぞれ 6×10^{-4} Torr、 2×10^{-4} Torrに調整した。ついで、放電発生器11を作動してマイクロ放電(400W)を生起して、励起種化室B内にC系励起種を生起させた。

他方、活性化室A内には、低圧水銀灯の高エネルギー光を透光板4を介して照射してSi-H系活性種を生起させた。

そこにゲートバルブリを開いてC系励起種を混入分散せしめ、光化学反応を生起させて基体上に所定厚みの膜を堆積せしめた。その堆積膜は α -SiC:Hのものであつた。この際の膜厚は40Åであつた。

1) α -Si:H 膜の積層

ゲートバルブリを閉鎖し、原料ガス供給管7から SiH_4 を、50 sccmの流量で活性化室A内に導入し、前述の高エネルギー光を照射して活性化し、1)で形成された膜上に40Åの膜厚の堆積膜を堆積せしめた。

ii) 上記1)、ii)の操作成手順を交互に50周期

しめて、その上に更なる薄膜を堆積せしめる。このところは、バルブ操作、ガス流量調節が手作業では複雑でありしたがって困難であるため、コンピュータによるシーケンシャルコントロールを行うようにするのが望ましい。

以下、本発明の内容を実施例により更に説明するが、本発明は該実施例により何ら制限されるものではない。

実施例

i) α -Si:H系と α -SiC:H系の材料から、8000Åの厚みのAZ膜の上に5000Å厚の AZ_{20} の絶縁膜を設けたガラス基板上に、下記のようにして薄膜堆積超格子構造物を形成した。

1) α -SiC 薄膜の基体上堆積

活性化室A及び励起種化室Bの圧力を排気して 6×10^{-4} Torr以下にした後、原料ガス供給管7から SiH_4 を50 sccmの流量で、活性化室A内に導入し、原料ガス供給管8から C_2H_2 を50 sccmの流量で励起種化室B内に導入した。ついで、室A及び室B内のガス圧を、 6×10^{-4} Torr、 2×10^{-4} Torrに調整した。ついで、放電発生器11を作動してマイクロ放電(400W)を生起して、励起種化室B内にC系励起種を生起させた。

ついで、活性化室A内には、低圧水銀灯の高エネルギー光を透光板4を介して照射してSi-H系活性種を生起させた。

そこにゲートバルブリを開いてC系励起種を混入分散せしめ、光化学反応を生起させて基体上に所定厚みの膜を堆積せしめた。その堆積膜は α -SiC:Hのものであつた。この際の膜厚は40Åであつた。

以上説明したように、本発明の方法は、励起種化工程と活性化工程とを別々に実施して、生成した励起種と活性種とを光化学反応せしめて成膜せしめるようにしたことにより、工程操作中基体表面がイオン等の衝撃を受けることなく、従来の光CVD法では得ることのできなかった超薄膜堆積層格子構造物であることがわかる。

(発明の効果の概略)

以上説明したように、本発明の方法は、励起種化工程と活性化工程とを別々に実施して、生成した励起種と活性種とを光化学反応せしめて成膜せしめるようにしたことにより、工程操作中基体表面がイオン等の衝撃を受けることなく、従来の光CVD法では得ることのできなかった超薄膜堆積層格子構造物であるものを効率的に得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

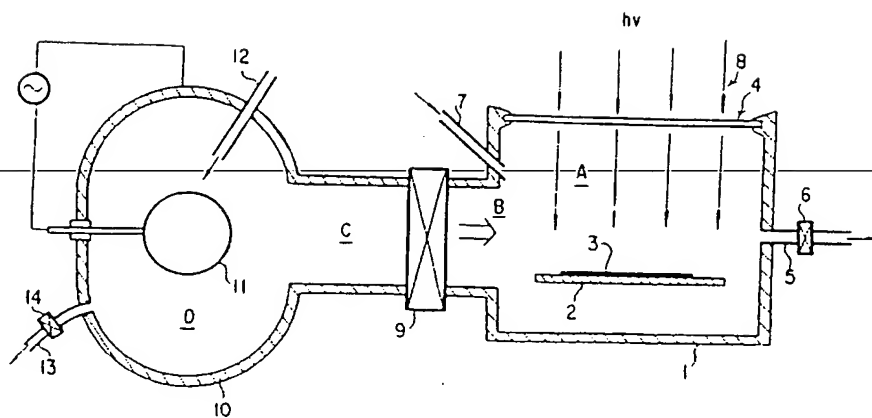
第1図は、本発明の方法を実施するための典型的な1例の装置断面略図である。

1…活性種化器、2…基体保持ステージ、3…基体、4…誘光板、5…排気管、6…バルブ、7…原料ガス供給管、8…高エネルギー光源、9…ポートバルブ、10…励起種化器、11…放電生成器、12…原料ガス供給管、13…排気管、14…バルブ、A…活性種化室、B…励起種導入口、C…混合部、D…励起種化室

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 井原十郎 上 豊 規

第 1 図



手 續 補 正 書 (万 式)

時許厅长官 字 買 通 照 驗

- 中國・新民主主義革命時期

51. 3. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)